



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 01014

(22) Data de depozit: 03.12.2009

(41) Data publicării cererii:
30.06.2011 BOPI nr. 6/2011

(71) Solicitant:
• CEPROHART S.A.,
BD. ALEXANDRU IOAN CUZA NR. 3,
BRĂILA, BR, RO

(72) Inventatori:
• ZAPODEANU ION, STR.COJOCARI NR.12
BIS, BL.B4, AP.1, BRĂILA, BR, RO;
• NECHITA PETRONELA, STR.HIPODROM
NR.29, BL.L 2, SC. 3, AP.50, BRĂILA, BR,
RO;

• RADU ARGENTINA, STR.RADU NEGRU
NR.8, BL.38, AP.79, BRĂILA, BR, RO;
• TALASMAN CĂTĂLINA, ALEEA LEBEDEI
NR.5, BL.F2, SC.2, ET.1, AP.26, BRĂILA,
BR, RO;
• BURLACU MARICICA, STR. SOARELUI
NR.1, BL.A60, SC.2, ET.4, AP.38, BRĂILA,
BR, RO

(74) Mandatar:
APOSTOL SALOMIA P.F.A.,
STR.REGIMENT 11 SIRET NR.15, BLE4,
AP.54, GALAȚI, JUDEȚUL GALAȚI

(54) HÂRTII SECURIZATE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A
ACESTORA, FOLOSIND CA ELEMENTE DE ȘECURITATE
COMPOZIȚIA, AMPRENTA INSTALAȚIEI DE FABRICAȚIE ȘI
CULOAREA SPECIFICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o hârtie securizată și la un procedeu pentru obținerea acesteia. Hârtia conform invenției este constituită dintr-un amestec de celuloză înălbită, din rășinoase și foioase, în raport 1:1,20% carbonat de calciu, 0,2...0,6 un colorant din spațiul cromatic CIE 1976 (L*a*b*), agenți pentru retenția și înclieiere, 6% amidon oxidat. Procedeu conform invenției constă din amestecarea celulozelor cu măcinare până la un grad

de final de măcinare de 38°SR, după care se adaugă colorantul, agenții specifici, apoi pasta obținută este formată pe un cilindru al unei mașini de hârtie, cu uscare la o temperatură de 70...110°C.

Revendicări: 4
Figuri: 14



HÂRTII SECURIZATE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA, FOLOSIND CA ELEMENTE DE SECURIZARE – COMPOZIȚIA, AMPRENTA INSTALAȚIEI DE FABRICAȚIE ȘI CULOAREA SPECIFICĂ

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor sortimente de hârtii securizate, a căror elemente de securizare sunt date de compoziția hârtiei, inclusiv de caracteristicile de calitate ale fiecărui component, de amprenta instalației de fabricare și de culoarea lor specifică, elemente care asigură documentelor de valoare, realizate prin tipărirea acestor hârtii, un grad mediu de protecție împotriva tentativelor de falsificare și de contrafacere.

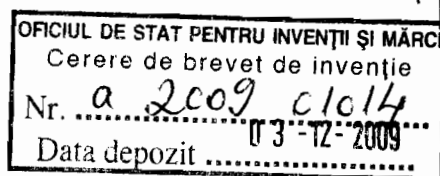
Colorarea este un proces la fel de vechi ca și fabricarea hârtiei, avându-și originea în antichitate, când se foloseau substanțe colorate extrase din plante. Dezvoltarea coloranților de sinteză care începe cu descoperirea indigoului și apoi a fucsinei, a condus la diversificarea aplicațiilor în industria produselor papetare.

Colorarea hârtiei, adică obținerea unei nuanțe exacte și uniforme, este una dintre cele mai dificile operații la fabricarea hârtiei. Dificultățile sunt provocate, în principal, de diferențele mari între nuanțele și capacitățile de colorare ale componentilor pastei și de variația calității apei din circuitul de fabricație (apa proaspătă și apa recirculată).

Nuanțarea hârtiei este o altă particularitate tehnologică a procesului de colorare a hârtiei. Necesitatea obținerii unor hârtii mai albe a dus în primul rând la îmbunătățirea procesului de înălbire a celulozei, iar în al doilea rând, la folosirea unor metode artificiale de creștere a gradului de alb. Acestea din urmă constau în folosirea coloranților albastru sau violet, pentru compensarea nuanței galbene a celulozei înălbite sau a agenților optici pentru înălbire, cunoscuți sub numele de blancofori, leucofori etc.

Atât colorarea, cât și nuanțarea hârtiei se pot realiza prin două procedee:

- **colorarea în masă** este procedeul clasic și cel mai frecvent aplicat în industria hârtiei și constă în introducerea coloranților sub formă de soluție sau de dispersie în pastă, înainte de lansare;
- **colorarea la suprafață** se realizează prin introducerea colorantului la presa de înclieiere, deci pe mașina de fabricație, sau ca fază separată pe mașini speciale de tratare la suprafață a hârtiei.



Înainte de toate, colorarea hârtiei se realizează datorită cerințelor de natură estetică sau funcțională. Pe de altă parte, după cum s-a precizat, hârtiile albe necesită o colorare ușoară, respectiv o nuanțare, pentru eliminarea diferențelor de culoare a semifabricatelor fibroase și uniformizarea aspectului. Aceasta înseamnă că aproape nu există hârtii necolorate.

În ultimul timp, **colorarea hârtiei este tot mai mult considerată a fi și un element de securizare a hârtiei**, mai ales atunci când aceasta este combinată și cu alte elemente, conținute în hârtia suport sau în modelul de tipar realizat. În acest scop **hârtia poate fi nuanțată în culori pastel slabe** care facilitează descoperirea unor falsuri. Ideea colorării hârtiilor, ca element de securizare a hârtiilor, devine și mai interesantă, atunci când **producătorul de hârtii securizate realizează anumite nuanțe proprii de culoare care sunt mai greu de imitat**. Pe de altă parte, nuanțele de culoare poartă **amprenta instalației de obținere a hârtiei**, în special, formarea acesteia și gradul de recirculare a apelor grase. Datorită specificității tehnice, fiecare **mașină de hârtie poate fi considerată a fi unicat**. Această specificitate determină în hârtia fabricată o anumită structură și anumite valori ale caracteristicilor de calitate (opacitate, uniformitate – efect de dublă față, caracteristici de rezistență etc.) La acestea se adaugă specificul fiecărui producător de hârtie, privind caracteristicile materialelor folosite și rețeta propriu-zisă de fabricație a unui anumit produs papetar.

Determinarea culorii

La caracterizarea culorilor s-a utilizat spațiul cromatic CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) - fig.1. Spațiul cromatic CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) mai este denumit și spațiul CIELAB. În conformitate cu acest spațiu, coordonatele rectangulare L^* , a^* și b^* , prin care se caracterizează culoarea unei mostre de hârtie, pot fi reprezentate ca în fig. 2. Pentru caracterizarea completă a culorii, pe lângă coordonatele L^* , a^* și b^* , din spațiul cromatic CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) se mai pot determina și alte caracteristici, după cum urmează:

- croma ab CIE 1976, C_{ab}^* - reprezintă rezultanta componentelor de culoare a^* și b^* ;
- unghiul de nuanță ab CIE 1976, $h_{ab} = \arctg(b^*/a^*)$, care poate avea valori între 0^0 și 360^0 .

Diferențele de culoare ale unei mostre de analizat față de o culoare de referință se pot, de asemenea, determina în spațiul CIELAB - fig.3.

Diferența totală de culoare ΔE_{ab}^* (conform formulei de diferență de culoare CIELAB), între epruveta de analiză (A) și epruveta de referință (R) reprezintă distanța

geometrică dintre punctele corespunzătoare având coordonatele L_A^* , a_A^* , b_A^* și respectiv L_R^* , a_R^* și b_R^* din spațiul cromatic CIELAB. Ea se calculează după formula:

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Diferența totală de culoare CIELAB se poate descompune și în componentele care se referă la diferența de luminozitate, diferența de cromă și diferența de nuanță:

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta C_{ab}^*)^2 + (\Delta H_{ab}^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

Semnele „+” și „-” pentru ΔC_{ab}^* arată că epruveta de analiză are o culoare mai saturată sau mai puțin saturată decât epruveta de referință.

Caracteristicile de culoare ale epruvetelor de hârtie au fost determinate prin colorimetria de reflexie cu ajutorul spectofotometrului L & W Elrepho, folosind observatorul de 2^0 și iluminantul standard C - fig. 4.

Prin urmare, determinările efectuate pentru **definirea culorilor**, din cadrul acestei propuneri de invenție, se referă la următoarele caracteristici din spațiul cromatic CIE 1976 ($L^*a^*b^*$):

- **coordonatele rectangulare ale culorii, respectiv:**
 - L^* - luminozitatea (strălucirea) culorii;
 - $a^*/+a^*$ - componenta verde/ componenta roșu;
 - $b^*/+b^*$ - componenta albastru/componenta galben;
- **croma ab CIE 1976, C_{ab}^* ;**
- **unghiul de nuanță ab CIE 1976, $h_{ab} = \arctg(b^*/a^*)$,**

precum și diferențele de culoare corespunzătoare acestora, inclusiv diferența totală de culoare CIELAB (mostra de referință, conținută în softul aparatului, are următoarele caracteristici: $L^* = 8,99$; $a^* = 0,70$; $b^* = 2,33$; $C_{ab}^* = 2,43$; $h_{ab} = 72,27$).

Coloranții utilizați în rețeta de fabricație

Coloranții sunt substanțe, care datorită compoziției și/sau structurii chimice au capacitatea de a colora alte materiale. Producătorii de hârtie utilizează o **gamă largă de coloranți**: pigmenți coloranți, coloranți acizi, bazici și direcți. Dintre aceștia coloranții direcți sau substantivi colorează nemijlocit celuloza într-un domeniu larg de pH. Astfel, pentru realizarea unor culori proprii, s-au luat în considerare 4 coloranți direcți, a căror specificație tehnică este prezentată în tabelul 1:

Tabelul 1. Specificația tehnică a coloranților utilizați

| Nr. crt. | Caracteristici de calitate | U.M. | Coloranți de culoare: | | | |
|----------|--------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | | | Roșie | Galbenă | Albastră | Orange |
| 1 | Natura chimică | - | colorant azoic în apă/solvent | colorant azoic în apă/solvent | colorant complex metalic în apă | colorant azoic în apă/solvent |
| 2 | Starea fizică | - | lichid | lichid | lichid | lichid |
| 3 | Culoarea | - | roșu închis | galben | albastru închis | orange |
| 4 | Mirosul | - | inodor | specific | specific | specific |
| 5 | Valoarea de pH (la 20°C) | - | cca.7 | cca.7 | cca.7(100 g/l) | cca.7,5 |
| 6 | Temperatura de solidificare | °C | - | cca. 0 | cca. 0 | cca. 0 |
| 7 | Temperatura de fierbere | °C | cca.100 | cca.100 | cca.100 | cca.100 |
| 8 | Punctul de inflamabilitate | °C | nedeterminabil | >100 | nedeterminabil | nedeterminabil |
| 9 | Pericol de explozie | - | neexploziv | neexploziv | neexploziv | neexploziv |
| 10 | Densitatea (la 20°C) | g/cm ³ | cca.1,10 | 1,08 | cca.1,12 | cca. 1,09 |
| 11 | Solubilitatea în apă | - | miscibil | miscibil | miscibil | miscibil |
| 12 | Presiunea de vapori | - | cca.20,68 hPa (la 21°C) | | 1013 hPa | 17 mbar-la 20°C 108 mbar-la 50°C |
| 13 | Viscozitate dinamică (la 20°C) | mPa.s | 20 - 100 | cca.30 | cca.80 | 20 - 100 |

După verificarea performanțelor fiecărui colorant, prin combinarea acestora, în diferite proporții, s-au realizat noi coloranți a căror culoare s-a verificat pe rețeta de fabricație a hârtiei.

Tabelul 2. Variantele de coloranți realizate prin combinarea coloranților inițiali

| Nr. crt. | Variantele noi de coloranți | Combinatii de coloranți, părți volumetric | | | | Culoarea hârtiei obținute |
|----------|-----------------------------|---|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | | Colorant (culoare roșie) | Colorant (culoare galbenă) | Colorant (culoare albastră) | Colorant (culoare orange) | |
| 1 | C ₁ | - | 6,000 | 1,000 | 2,000 | Nuanță de crem spre galben |
| 2 | C ₂ | 1,000 | 1,167 | 2,333 | - | Nuanță de gri spre roșu |
| 3 | C ₃ | - | 5,000 | 1,400 | 1,000 | Nuanță de vermil |
| 4 | C ₄ | 4,000 | 1,000 | 6,200 | 3,000 | Nuanță de violet |

Rețeta și fabricația hârtiilor

La realizarea acestor sortimente de hârtii s-a utilizat o rețetă fibroasă formată din două sortimente de celuloză sulfat înălbite, la care s-a adăugat un material de șarjare și agenții de încliere – retenție, după cum urmează:

- celuloză sulfat înălbite din rășinoase - 50%;
- gradul de măcinare a celulozei din rășinoase, în prima treaptă de măcinare - 32 °SR;
- celuloză sulfat înălbite din foioase - 50%;

h

- gradul de măcinare a amestecului de celuloze (treapta II de măcinare) - 38 °SR;
- material de umplere - carbonat de calciu: 20%;
- agent de încliere – produs pe bază de alchil-dimercetene: 1,5%;
- agentul de retenție – soluție apoasă de poliamid-amină: 0,5%;
- adaosul de coloranți (dozare în pasta de hârtie): 0,2%; 0,4% și 0,6%, față de total material fibros și material de umplere.
- raportul dintre celulozele proaspăt preparate și bracul rezultat la mașina de hârtie – 90 / 10 (%);
- tratarea la suprafață a hârtiei cu soluție apoasă de amidon oxidat, concentrația soluției de 6%:

Caracteristicile de calitate ale materialelor utilizate în rețeta de fabricație sunt prezentate în tabelele 3, 4, 5, 6, 7 și 8.

Tabelul 3. Caracteristicile de calitate ale celulozei sulfat înălbită din lemn de foioase

| Nr. crt | Specificație | UM | Metoda de încercare | Celuloză din foioase | |
|---------|------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|----------------|
| | | | | 30°SR – 36 min | 50°SR – 59 min |
| 1 | Gramajul | g/mp | SR EN ISO 536:97 | 78,5 | 82,0 |
| 2 | Grosimea | mm | SR EN ISO 534:05 | 0,112 | 0,107 |
| 3 | Densitatea aparentă | g/cm ³ | SR EN ISO 534:05 | 0,70 | 0,77 |
| 4 | Sarcina de rupere | N | SR EN ISO 1924-2/96 | 93,0 | 110,0 |
| 5 | Lungimea de rupere | m | SR EN ISO 1924-2/96 | 8.051 | 9.121 |
| 6 | Rezistența la plesnire | kPa | SR ISO 2758:2004 | 311 | 395 |
| 7 | Rezistența la sfâșiere | mN | SR EN 21974/97 | 490 | 450 |
| 8 | Rezistența la îndoire | nr. | SR ISO 5626:1996 | 159 | 210 |
| 9 | Gradul de alb (R457/C) | % | SR ISO 2470/2001 | 85,83 | |

Tabelul 4. Caracteristicile de calitate ale celulozei sulfat înălbită din lemn de rășinoase

| Nr. crt | Specificație | UM | Metoda de încercare | Celuloză din rășinoase | |
|---------|------------------------|-------------------|---------------------|------------------------|----------------|
| | | | | 30°SR – 61 min | 50°SR – 90 min |
| 1 | Gramajul | g/mp | SR EN ISO 536:97 | 77,6 | 80,6 |
| 2 | Grosimea | mm | SR EN ISO 534:05 | 0,117 | 0,111 |
| 3 | Densitatea aparentă | g/cm ³ | SR EN ISO 534:05 | 0,66 | 0,73 |
| 4 | Sarcina de rupere | N | SR EN ISO 1924-2/96 | 104 | 115 |
| 5 | Lungimea de rupere | m | SR EN ISO 1924-2/96 | 9.115 | 9.696 |
| 6 | Rezistența la plesnire | kPa | SR ISO 2758:2004 | 435 | 463 |
| 7 | Rezistența la sfâșiere | mN | SR EN 21974/97 | 760 | 680 |
| 8 | Rezistența la îndoire | nr. | SR ISO 5626:1996 | 1.065 | 1.227 |
| 9 | Gradul de alb (R457/C) | % | SR ISO 2470/2001 | 85,76 | |

Tabelul 5. Caracteristici de calitate - carbonat de calciu

| Nr. crt. | Specificație | U.M | Valori |
|----------|---|-----|--------------|
| 1 | Aspect | - | pulbere albă |
| 2 | Compoziție chimică: . Ca CO ₃ ; | % | > 98 |

| | | | |
|----|---------------------------------|-------------------|------------|
| | . MgCO ₃ ; | % | < 2,0 |
| | . FeCO ₃ ; | % | < 0,05 |
| | . HCl | % | < 0,2 |
| 3 | Densitatea (ISO 787/10) | g/cm ³ | 2,7 |
| 4 | Duritatea (Mohs) | - | 3 |
| 5 | Diametrul mediu al particulelor | μm | 2,6 |
| 6 | Particule < 2μm | % | 42 |
| 7 | pH | - | 8,5 - 10,5 |
| 8 | Gradul de alb | % | 92 - 95 |
| 9 | Umiditatea | % | 0,3 - 0,9 |
| 10 | Granulometrie: | min. % | |
| | . sub 2μm | | min.35 |
| | . 2 - 5 μm | | min.34 |
| | . 5 - 10 μm | | min.28,4 |
| | . 10 - 20 μm | | min.15,5 |

Tabelul 6. Caracteristici de calitate ale agentului de încleiere

| Nr. crt. | Specificație | U.M | Valori |
|----------|-------------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| 1 | Aspect | - | emulsie apoasă albă |
| 2 | Compoziție chimică | - | dimer de alchilcetenă modificat |
| 3 | Caracterul ionic | - | cationică |
| 4 | Conținut de substanță uscată | % | 16 ± 0,5 |
| 5 | Densitate (t = 20 °C) | g/cm ³ | 1,03 |
| 6 | pH | - | 3,2 - 8 |
| 7 | Viscozitate la 25 °C | cP | 6 - 8 |
| 8 | Timp de curgere, cupa DIN, φ = 4 mm | s | 11 - 12 |
| 9 | Stabilitate la stocare | zile | 30 la 25°C |

Tabelul 7. Caracteristici de calitate ale agentului de retenție

| Nr. crt. | Specificație | U.M | Valori |
|----------|-------------------------------------|-------------------|---|
| 1 | Aspect | - | lichid |
| 2 | Compoziție chimică | - | rășină poliamid - poliamin - epiclorhidrină |
| 3 | Caracterul ionic | - | cationică |
| 4 | Conținut de substanță uscată | % | 16 ± 0,5 |
| 5 | Densitate (t = 20 °C) | g/cm ³ | 1,03 |
| 6 | pH | - | 2,5 ± 5% |
| 7 | Viscozitate la 25 °C | cP | 50 - 100 |
| 8 | Timp de curgere, cupa DIN, φ = 4 mm | s | 11 - 12 |
| 9 | Stabilitate la stocare | luni | 6 |

Tabelul 8. Caracteristici de calitate - amidon oxidat din porumb

| Nr. crt. | Specificație | U.M | Valori |
|----------|--|----------|--------------|
| 1 | Aspect | - | pulbere albă |
| 2 | Umiditate | max. % | 14 |
| 3 | Indice carboxil (conținut grupe carboxil) | nr./100g | 18 - 30 |
| 4 | pH (sol. 10%) | - | 6 - 8 |
| 5 | Timp de curgere (sol. 15% la 50°C), cupa DIN, φ = 4 mm | s | 14 - 18 |
| 6 | Stabilitate la 24 h (sol 4 - 8%) | mm | 0 - 10 |
| 7 | Viscozitate Brookfield, LVT, 60 rot/min, | mPa.s | 60 - 100 |

| | | | |
|---|--------------------|--------|---|
| | t = 50 °C, c = 10% | | |
| 8 | Cenușă (t = 550°C) | max. % | 2 |

După cum rezultă din fig. 5, celuloza din lemn de rășinoase (1) și celuloza din lemn de foioase (2) sunt **destrămate și hidratate** într-un hidrapulper (4) cu capacitate utilă de 8 mc (alte caracteristici: regimul de funcționare continuu sau discontinuu, material de construcție - oțel inox, volum integral – 10 mc, consistența maximă de destrămare, c = 6%). Pentru destrămare și hidratare, în hidrapulper, se introduce apă filtrată (3) proaspătă (la începutul fabricației) sau apă limpede din pâlnia de decantare a apelor grase de sub sita mașinii de hârtie, până la cca. ½ din înălțimea sa și cu rotorul în funcțiune se adaugă treptat colile de celuloză. Rotorul este antrenat de un electromotor cu puterea de 75 kw și turația de 1.000 rpm. Consistența la destrămare este în medie de 4,0% (intervalul de variați: 3,7 – 4,6%) și se realizează la terminarea procesului de încărcare a hidrapulperului cu celuloză, prin completarea cu apă până la semnul de nivel prevăzut. Pentru menținerea constantă a consistenței, în hidrapulper se introduc anumite cantități de celuloză și apă, umiditatea celulozei fiind determinată prin probe de laborator. Timpul de destrămare este de 20 – 30 min pentru celuloza din foioase și de 35 – 45 de minute pentru celuloza din rășinoase. După terminarea procesului de destrămare, celuloza din rășinoase (R) se descarcă în rezervorul (5) de celuloză C2, iar celuloza din foioase (F) în rezervorul (6) de celuloză C0. Frecvența de preparare alternativă a șarjelor de celuloze este determinată de nivelul controlat de material din cele două rezervoare, de rețeta de fabricație privind raportul dintre celuloza din foioase și cea din rășinoase și de consumul de la mașina de hârtie. Procesul de hidratare a celulozelor, început în hidrapulper, se continuă și în timpul de staționare a acestora în rezervoarele de stocare.

Compoziția fibroasă a pasteii de hârtie: 50% celuloză sulfat înălbită din rășinoase și 50% celuloză sulfat înălbită din foioase se realizează, în continuare, în rezervorul (7) de celuloze C1 (V=20 mc) prin trecerea cantităților corespunzătoare de pastă din rezervoarele C2 și respectiv C0.

Celulozele folosite în rețeta de fabricației sunt măcinate într-o instalație continuă de măcinare după următoarea variantă tehnologică:

- **treapta I (MR1)** pentru măcinarea separată (în șarje la un volum maxim de suspensie egal cu capacitatea rezervorului) a celulozei din rășinoase folosind ca

instalație de măcinare rafinoarele dublu disc (3 rafioare dublu disc tip ST-300, cuplate în serie, grosimea cuțitelor 2,5 sau 3,5 mm, diametrul discului 305 mm, alimentare în sistem mono sau duo, N=75kw, n=1.500 rot/min). Pasta de celuloză din rășinoase se recirculă, prin rafinoare, în rezervorul C2, cu ajutorul unei pompe, până la atingerea unui grad de măcinare de 32°SR;

- **treapta II (MA2)** de măcinare a amestecului de celuloze, realizat conform rețetei fibroase de fabricație – măcinare continuă în rafinoare dublu disc, până la atingerea gradului final de măcinare stabilit pentru rețeta de fabricație (38°SR). Pe durata măcinării, pasta de celuloză este recirculată prin rafinoare în rezervorul C1 cu ajutorul unei pompe.

Pasta de celuloză preparată în rezervorul C1 trece mai departe, pentru **diluție și adăugare de aditivi**, în rezervorul (8) C5. Consistența propusă a se realiza în acest rezervor este de cca.3%. Pentru aceasta, în rezervorul gol se introduce o cantitate de apă (măsurată – cca. ½ din volumul unui cuve a holendrului de măcinare a cărui capacitate este de 3.200 l), peste care se adaugă un anumit volum din pasta celulozică măcinată, din rezervorul C1. Consistența finală în rezervorul C5 se realizează prin adăugarea celei de-a doua jumătăți a volumului de apă, aflată în cuva holendrului. Odată cu apa (9) de diluție (apă care provine din conul pâlniei de decantare a apei grase), în pasta de hârtie se introduc și componenții prevăzuți a se folosi în rețeta de fabricație, în cazul de față:

- materialul de șarjare (de umplere) a hârtiei – pulbere de carbonat de calciu;
- agentul pentru înclieirea hârtiei (înclieirea în mediu neutru);
- doza stabilită de colorant.

Înainte de a fi dozate în rezervorul de celuloză C5, toate aceste materiale sunt bine omogenizate (tamburul holendrului de măcinare are rolul și de a asigura circulația materialului în cuvă, respectiv în cazul de față, a apei și a amestecului de aditivi). De precizat faptul că, folosirea holendrului în circuitul de preparare a pastei de hârtie, ca instalație de preparare/dozare a aditivilor și de diluție, a apărut ca o soluție mai directă pentru scurtarea circuitului existent (reducerea consumurilor energetice).

Amestecul acestui material cu bracul (10) rezultat la mașina de hârtie (bracul umed și bracul uscat) se realizează în rezervorul (12) de pastă C4 (10 % brac și 90% celuloze proaspăt preparate). Consistența acestui amestec este controlată și

8

corectată prin diluție (11), în rezervorul C4, cu ajutorul unui regulator de consistență. Cu pompa 1/P4 pasta de hârtie este trecută direct (13) în rezervorul de alimentare a mașinii de hârtie. De aici pasta de hârtie trece practic în a cea de-a doua parte a instalației de preparare a pastei de hârtie, respectiv în circuitul de epurare și de alimentare cu pastă a cutiei de lansare a mașinii de hârtie - fig 6.

Pasta (1) din rezervorul (2) mașinii de hârtie, prevăzut cu recirculare (3), este pompată spre cutia de nivel constant (6), nu înainte de a trece printr-o moară conică (5), pentru egalizarea gradului de măcinare. Cutia de nivel constant, cu preaplina returnat (4) în rezervorul de alimentare a mașinii, are rolul de a introduce în circuitul de fabricație o cantitate constantă de pastă, la aceeași presiune. De aici, materialul, prin cădere liberă, intră în aspirația pompei care alimentează instalația de sortare, nu înainte de a fi din nou diluat (7). Instalația de sortare este compusă din:

- centriclinere (10) – trei trepte de sortare;
- centriscreaner (11) – într-o singură treaptă.

Acceptul din prima treaptă de sortare este trimis, prin sortizorul centriscreaner (realizează sortarea prin două site concentrice cu orificii de anumite dimensiuni), spre cutia de lansare (13) a mașinii de hârtie. Refuzul de la centriclinere (9) este parțial recuperat, parțial evacuat din circuit, iar cel de la centriscreaner este dirijat la sortizorul Jonson. Din acest sortizor, acceptul se recuperează în rezervorul Gautsch, iar refuzul se elimină la canal.

(doyare retentor)

Nivelul de pastă în cutia de lansare (de tip deschis) a mașinii de hârtie se menține constant, aceasta având prevăzut un sistem de recirculare a pastei (8) și de echilibrare a curgerii. Pentru menținerea omogenității pastei și mai ales pentru liniștirea curgerii în partea superioară a cutiei de lansare, aceasta este prevăzută cu două valțuri ((14) perforate ($\Phi = 25$ mm), a căror viteză de rotire este reglabilă. Peretele frontal al cutiei de lansare este reglabil, înainte sau înapoi față de poziția verticală, situată la 90 de grade față de masa sitei. De asemenea, deschiderea buzei de evacuare se poate regla în plan vertical, foarte fin, cu ajutorul unui linial situat la baza superioară a buzei de evacuare. Acest reglaj se realizează cu ajutorul unui sistem de șuruburi micrometrice, înălțimea jetului de evacuare și viteza de curgere a acestuia fiind corelată cu nivelul din cutia de lansare, consistența pastei, gramajul hârtiei de fabricat și viteza liniară a sitei de formare. Cutia de lansare (lățimea de lansare este de 1,75 m) mai este prevăzută cu două buzunare laterale, situate în

apropierea buzei de lansare, pentru preluare de material în vederea reglării gramajului pe lățimea benzii de hârtie. Masa sitei este constituită, în principal, dintr-un valț de piept (15), situat imediat sub buza de lansare și un valț cu mantaua perforată, situat la capătul mesei sitei (valțul Gasutsch). Acest valț are acționare proprie și prin intermediul sitei fără sfârșit, transmite mișcarea și la celelalte elemente mobile ale mesei sitei. Consistența pastei la lansare este de 0,3%. Odată cu lansarea jetului de pastă pe toată lățimea sitei de formare (16), începe procesul de deshidratare a benzii de hârtie. Procesul de deshidratare este favorizat de prezența următoarelor elemente de deshidratare (17):

- cutia de formare;
- valțuri registre;
- deflectoare- hidrofolii;
- cutii sugare;
- cutia sugară montată în interiorul valțului Gautsch.

Masa sitei mai este prevăzută și cu cinci valțuri conducătoare de sită, sisteme automate de reglare și de întindere a sitei, sistem de scuturare a valțului pieptar și a primei zone de valțuri registre, șprițuri de spălare continuă a sitei, șprițuri de presiune ridicată, intermitente, pentru desprinderea benzii de hârtie de pe sită, șprițuri pentru îndepărtarea eficientă a refilelor umede a benzii de hârtie și cuve de colectare a apelor grase de sub sită.

Vacuumul de la cutiile sugare și de la cutia sugară din interiorul valțului Gautsch este asigurat prin coloane barometrice și pompele de vacuum.

După valțul Gautsch (1), continuarea procesului de deshidratare are loc în zona preselor umede – fig. 7, constituită din:

- presa I sugară cu două călcături (2);
- presa II tip Venta-Nip (3);
- presa III offset (4).

Uscăciunea benzii de hârtie, la ieșire din presa III, poate ajunge, de la caz la caz, până 38-40%. Deshidratarea benzii de hârtie se finalizează în partea uscătoare a mașinii de hârtie formată din 14 cilindri uscători de hârtie, așezați pe două rânduri și 6 cilindri uscători de postavuri. Cilindrii uscători sunt organizați în grupe uscătoare, încălzirea acestora realizându-se cu abur saturat la presiunea de 2,4 bar. Banda de hârtie este presată pe suprafața cilindrilor uscători cu ajutorul pastavurilor sau a

sitelor uscătoare. După parcurgerea, în slalom, a cilindrului uscători din cele două grupe uscătoare, banda de hârtie intră în presa de încliere sau presa de tratare la suprafață. Poziția de lucru a presei este oblică, valțul de cauciuc având o poziția fixă, iar valțul de ebonită mobil (poate fi apropiat sau îndepărtat de valțul inferior printr-o acționare pneumatică). Alimentarea presei cu pastă de tratare se face prin două distribuitoare prevăzute cu câte trei ștuțuri, situate deasupra valțurilor. Surplusul de pastă se colectează în două buzunare laterale, de unde prin cădere liberă se întoarce în rezervorul de alimentare. Regimul de presare este cuprins între 1,5 ÷ 3,0 bar. După presa de încliere, banda de hârtie intră în ultima grupă de uscare – grupa III formată din 6 cilindru uscători de hârtie. Temperatura la suprafața cilindrului uscători se reglează, funcție de gramajul și viteza mașinii de hârtie, sub forma unei diagrame. În fig. 8 se prezintă diagrama de uscare realizată la fabricarea hârtiei colorate, gramajul de 80 g/mp și o viteză de lucru a mașinii de hârtie de 75 m/min.

Pentru compactizarea, calibrarea și creșterea netezimii, banda de hârtie este trecută, în continuare, printr-un calandru format din patru valțuri din oțel, cu suprafețele lucioase, tratate special. În final, după calandrare, banda de hârtie se rulează pe un înfășurător periferic de tip Pope care funcționează prin antrenarea bobinei de hârtie prin fricțiune cu ajutorul unei tobe purtătoare.

Tamburii de hârtie de la înfășurător sunt transportați cu podul rulant pe un stativ de așteptare sau direct la bobinatorul de hârtie unde se execută operațiile de refile, de sortare primară (îndepărtarea porțiunilor din bandă necorespunzătoare calitativ, de secționare longitudinală a benzii de hârtie (în lățimi mai mici funcție de cerințele beneficiarului) și de înfășurare a benzii pe tuburi de carton (formarea sulurilor/bobinelor).

Prezentarea culorilor obținute și caracterizarea/definirea acestora

După cum s-a precizat, noile sortimente de coloranți, obținuți prin combinarea în anumite proporții a coloranților inițiali, au fost dozati în pasta de hârtie, în proporție de 0,2%, 0,4% și 0,6% față de cantitatea totală de material, respectiv față de total material fibros + material de umplere, pentru a realiza o paletă de intensități la fiecare culoare (câte trei variante, nuanțe pal / nuanțe mai intense). Variantele de culori obținute la utilizarea fiecărui colorant sunt prezentate în fig. 9, 10, 11 și 12.

Aceste culori sunt definite prin determinarea caracteristicilor din spațiul cromatic CIE 1976 ($L^*a^*b^*$), după cum urmează:

- **culoarea obținută la utilizarea colorantului C₁ – tabelul 9:**

11

03-12-2009

Tabelul 9. Caracterizarea culorii realizate cu adaosuri crescătoare de colorant - C₁

| Nr. crt. | Adaosul de colorant, % | Coordonatele culorii în spațiul cromatic CIELAB | | | Croma ab CIE C _{ab} /ΔC _{ab} | Unghi de nuanță ab CIE h _{ab} | Diferența totală de culoare CIELAB, ΔE _{ab} |
|----------|------------------------|---|-------------|-------------|--|--|--|
| | | L*/ΔL | a*/Δa | b*/Δb | | | |
| 1 | 0,2 | 87,84/78,85 | -2,40/-3,10 | 19,15/16,92 | 19,40/16,97 | 97,09 | 80,71 |
| 2 | 0,4 | 85,27/76,28 | -2,13/-2,84 | 22,19/19,86 | 22,30/19,86 | 95,49 | 78,57 |
| 3 | 0,6 | 81,84/72,85 | -1,46/-2,16 | 23,33/20,99 | 23,37/20,94 | 93,58 | 75,85 |

(caracteristicile mostrei de referință: L = 8,99; a = 0,70; b = 2,33; C_{ab} = 2,43; h_{ab} = 72,27)La utilizarea colorantului C₁ se constată următoarele:

- luminozitatea culorii se reduce odată cu creșterea adaosului de colorant;
- coordonata a* fiind negativă și coordonata b* pozitivă culoarea se amplasează în cadranul de galben-verde, cu tendința de creștere a componentei galbene (unghiul de nuanță scade ușor cu mărirea adaosului de colorant);
- diferența totală de culoare - ΔE_{ab}* scade, de asemenea, cu creșterea adaosului de colorant.

➤ culoarea obținută la utilizarea colorantului C₂ – tabelul 10:Tabelul 10. Caracterizarea culorilor pentru fiecare adaos de colorant - C₂

| Nr. crt. | Adaosul de colorant, % | Coordonatele culorii în spațiul cromatic CIELAB | | | Croma ab CIE C _{ab} /ΔC _{ab} | Unghi de nuanță ab CIE h _{ab} | Diferența totală de culoare CIELAB, ΔE _{ab} |
|----------|------------------------|---|-----------|-------------|--|--|--|
| | | L*/ΔL | a*/Δa | b*/Δb | | | |
| 1 | 0,2 | 79,79/70,79 | 2,48/1,78 | 1,39/-0,94 | 2,85/-0,58 | 29,35 | 70,83 |
| 2 | 0,4 | 74,81/65,82 | 2,73/2,03 | 0,28/-2,05 | 2,74/0,31 | 5,91 | 65,88 |
| 3 | 0,6 | 71,39/62,40 | 3,37/2,66 | -0,12/-2,44 | 3,37/0,94 | 357,64 | 62,51 |

(caracteristicile mostrei de referință: L = 8,99; a = 0,70; b = 2,33; C_{ab} = 2,43; h_{ab} = 72,27)

Funcție de adaosul de colorant se constată că, cele două coordonate a* și b*, plasează culoarea deasupra și apoi sub axa (-a*+a*), unghiul de nuanță având variații foarte mari.

➤ culoarea obținută la utilizarea colorantului C₃ – tabelul 11:Tabelul 11. Caracterizarea culorii funcție de adaosul de colorant - C₃

| Nr. crt. | Adaosul de colorant, % | Coordonatele culorii în spațiul cromatic CIELAB | | | Croma ab CIE C _{ab} /ΔC _{ab} | Unghi de nuanță ab CIE h _{ab} | Diferența totală de culoare CIELAB, ΔE _{ab} |
|----------|------------------------|---|-------------|-------------|--|--|--|
| | | L*/ΔL | a*/Δa | b*/Δb | | | |
| 1 | 0,2 | 88,51/79,52 | -7,36/-8,06 | 16,64/14,31 | 18,20/15,77 | 113,90 | 81,20 |
| 2 | 0,4 | 84,90/75,90 | -8,59/-9,29 | 19,69/17,36 | 21,48/19,05 | 113,58 | 78,42 |
| 3 | 0,6 | 82,65/73,66 | -8,58/-9,28 | 19,73/17,39 | 21,51/18,78 | 113,52 | 76,26 |

(caracteristicile mostrei de referință: L = 8,99; a = 0,70; b = 2,33; C_{ab} = 2,43; h_{ab} = 72,27)

Luminozitatea culorii obținute se reduce odată cu creșterea adaosului de colorant. Croma culorii este în creștere și se află la un unghi de nuanță aproximativ constant – 113° (domeniul din cadranul galben-verde, coordonata a* fiind negativă și coordonata b* pozitivă). Culoarea devine tot mai saturată prin creșterea adaosului de colorant. În această culoare componenta predominantă este de culoare galbenă.

➤ culoarea obținută la utilizarea colorantului C₄ – tabelul 12:

Tabelul 12. Caracterizarea culorii realizate cu adaosuri crescătoare de colorant - C₄

| Nr. crt. | Adaosul de colorant, % | Coordonatele culorii în spațiul cromatic CIELAB | | | Croma ab CIE C _{ab} /ΔC _{ab} | Unghi de nuanță ab CIE h _{ab} | Diferența totală de culoare CIELAB, ΔE _{ab} |
|----------|------------------------|---|-------------|-------------|--|--|--|
| | | L*/ΔL* | a*/Δa* | b*/Δb* | | | |
| 1 | 0,2 | 79,53/70,54 | 8,25/7,55 | -2,56/-4,89 | 8,64/6,20 | 342,79 | 71,11 |
| 2 | 0,4 | 73,50/64,51 | 10,28/9,58 | -3,80/-6,13 | 10,96/8,53 | 339,72 | 65,50 |
| 3 | 0,6 | 69,96/60,97 | 11,23/10,52 | -5,57/-7,60 | 12,40/9,97 | 334,83 | 62,33 |

(caracteristicile mostrei de referință: L = 8,99; a = 0,70; b = 2,33; C_{ab} = 2,43; h_{ab} = 72,27)

Odată cu creșterea adaosului de colorant C₄, se constată că luminozitatea culorii scade (la fel și diferența față de luminozitatea mostrei de referință). Coordonatele culorii a* și b* fiind pozitivă și respectiv negativă, croma culorii se îndepărtează de axa +a* (în cadranul roșu-albastru, de la roșu spre albastru), concomitent cu scăderea unghiului de nuanță. De asemenea, culoarea devine mai saturată, iar diferența totală de culoare, față de referință se diminuează. Culoarea are predominantă componenta albastră.

Verificarea rezistenței culorilor la atacul chimic asupra hârtiei colorate

Deteriorarea înscrisurilor de pe documente se poate face pe cale mecanică prin radere (radere cu ajutorul gumelor obținute din diverse materiale cu durități specifice, lame etc.) sau pe cale chimică, utilizând o gamă variată de substanțe chimice care s-ar putea grupa în: agenți de înălbire – compuși pe bază de clor, soluții alcaline (baze), soluții acide (acizi) și solvenți organici.

Pentru a putea determina rezistența culorilor la atacul unor substanțe chimice, hârtiile colorate cu coloranții C₁, C₂, C₃, C₄ au fost supuse unor tratamente cu mai mulți reactivi de control, după cum urmează:

- hipocloritul de sodiu, ca reprezentant al grupei agenților de înălbire - compuși pe bază de clor);
- carbonatul de sodiu – 5% pentru substanțele bazice;
- acidul sulfuric – 5% pentru cele acide;
- tricloretilena, acetona și izopropanolul din grupa solvenților organici.

Rezultatele cele mai evidente se obțin în cazul tratării foilor de hârtie cu hipoclorit de sodiu - fig. 13 (a – colorantul C₁, b – colorantul C₂, c – colorantul C₃, d – colorantul C₄). Astfel, în zona de atac cu această substanță, culorile dispar în totalitate (spotul revine la culoarea albă, inițială, a materialului fibros și a materialului de umplere).

Efecte asemănătoare (fig. 14, a – colorantul C₃, b – colorantul C₄), dar mult mai reduse ca intensitate, se obțin și în cazul tratării hârtiei cu carbonatul de sodiu – 5% sau cu acid sulfuric – 5%. La tratarea foilor de hârtie cu reprezentatii grupei de solvanți organici : tricloretilena, acetona și izopropanolul, s-a constatat că aceștia nu degradează niciuna dintre cele patru culori.

REVENDICĂRI

1. Hârtii securizate pentru realizarea documentelor de valoare cu un grad mediu de protecție împotriva falsificărilor, **caracterizată prin aceea că** elementele de securizare constau în rețeta de fabricație, amprenta instalației de fabricație și a caracteristicilor materiilor prime utilizate în rețetă, precum și culoarea specifică dată de adaosul de colorant și de nuanța acestuia.

2. Procedeu de fabricare a hârtiilor securizate în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** sunt obținute dintr-un amestec de fibre celulozice - 50% celuloză sulfat înălbită din rășinoase (lungimea de rupere – 9.700 m la un grad de măcinare de 50⁰SR, gradul de alb 85 – 86%) și 50 % celuloză sulfat înălbită din foioase (lungimea de rupere – 9.100 m la un grad de măcinare de 50⁰SR, gradul de alb 85 – 86%), măcinate în două trepte, treapta I – celuloza din rășinoase la 32⁰SR și treapta II – măcinarea celulozelor în amestec până la atingerea unui grad final de 38⁰SR, la care se adaugă 20 % carbonat de calciu, unul dintre coloranții C₁, C₂, C₃, C₄, în adaosuri de 0,2%, 0,4% sau 0,6%, agenți pentru retenția materialului de umplere și înclieirea hârtiei în mediul neutru și tratarea, în final, a hârtiei la suprafață cu o soluție de amidon oxidat având concentrația de 6%.

3. Procedeu de obținere a hârtiilor securizate, în conformitate cu revendicarea 1 și 2 **caracterizat prin aceea că** instalația de fabricație este constituită dintr-un hidrapulper (defibrarea și hidratarea celulozei), rafinoare dublu disc pentru măcinarea celulozelor, centriclinere și centriscreaner pentru sortarea pastei și o mașina de hârtie cu sită plană, având trei prese umede, 14 cilindri uscători și presă de tratare la suprafață a hârtiei, instalația realizând un grad de recirculare a apelor de 70%, o cantitate de brac (brac umed și brac uscat) de 10 % din cantitatea totală de pastă care se dozează în rezervorul de alimentare a mașinii de hârtie (90% reprezintă celulozele proaspăt preparate) și un regim termic de uscare a hârtiei, variabil - cuprins între 70 și 110⁰C.

4. Hârtii securizate obținute în conformitate cu revendicările 1, 2 și 3, caracterizate prin aceea că fiecare sortiment are o anumită culoare definită prin parametrii spațiului cromatic CIE 1976 (L*a*b*), după cum urmează:

03-12-2009

• variante obținute la un adaos de 0,2 %:

Tabelul 13. Caracterizarea culorilor realizate cu un adaos de 0,2% a coloranților C₁, C₂, C₃ și C₄

| Nr. crt. | Specificație variante | Coordonatele culorii în spațiul cromatic CIELAB | | | Croma ab CIE C _{ab} /ΔC _{ab} | Unghi de nuanță ab CIE h _{ab} | Diferența totală de culoare CIELAB, ΔE _{ab} |
|----------|------------------------------|---|-------------|-------------|--|--|--|
| | | L*/ΔL* | a*/Δa* | b*/Δb* | | | |
| 1 | Varianta 1 (C ₁) | 87,84/78,85 | -2,40/-3,10 | 19,15/16,92 | 19,40/16,97 | 97,09 | 80,71 |
| 2 | Varianta 2 (C ₂) | 79,79/70,79 | 2,48/1,78 | 1,39/-0,94 | 2,85/-0,58 | 29,35 | 70,83 |
| 3 | Varianta 3 (C ₃) | 88,51/79,52 | -7,36/-8,06 | 16,64/14,31 | 18,20/15,77 | 113,90 | 81,20 |
| 4 | Varianta 4 (C ₄) | 79,53/70,54 | 8,25/7,55 | -2,56/-4,89 | 8,64/6,20 | 342,79 | 71,11 |

(caracteristicile mostrei de referință: L = 8,99; a = 0,70; b = 2,33; C_{ab} = 2,43; h_{ab} = 72,27)

• variante obținute la un adaos de 0,4 %:

Tabelul 14. Caracterizarea culorilor realizate cu un adaos de 0,4% a coloranților C₁, C₂, C₃ și C₄

| Nr. crt. | Specificație variante | Coordonatele culorii în spațiul cromatic CIELAB | | | Croma ab CIE C _{ab} /ΔC _{ab} | Unghi de nuanță ab CIE h _{ab} | Diferența totală de culoare CIELAB, ΔE _{ab} |
|----------|------------------------------|---|-------------|-------------|--|--|--|
| | | L*/ΔL* | a*/Δa* | b*/Δb* | | | |
| 1 | Varianta 5 (C ₁) | 85,27/76,28 | -2,13/-2,84 | 22,19/19,86 | 22,30/19,86 | 95,49 | 78,57 |
| 2 | Varianta 6 (C ₂) | 74,81/65,82 | 2,73/2,03 | 0,28/-2,05 | 2,74/0,31 | 5,91 | 65,88 |
| 3 | Varianta 7 (C ₃) | 84,90/75,90 | -8,59/-9,29 | 19,69/17,36 | 21,48/19,05 | 113,58 | 78,42 |
| 4 | Varianta 8 (C ₄) | 73,50/64,51 | 10,28/9,58 | -3,80/-6,13 | 10,96/8,53 | 339,72 | 65,50 |

(caracteristicile mostrei de referință: L = 8,99; a = 0,70; b = 2,33; C_{ab} = 2,43; h_{ab} = 72,27)

• variante obținute la un adaos de 0,6 %:

Tabelul 15. Caracterizarea culorilor realizate cu un adaos de 0,6% a coloranților C₁, C₂, C₃ și C₄

| Nr. crt. | Specificație variante | Coordonatele culorii în spațiul cromatic CIELAB | | | Croma ab CIE C _{ab} /ΔC _{ab} | Unghi de nuanță ab CIE h _{ab} | Diferența totală de culoare CIELAB, ΔE _{ab} |
|----------|-------------------------------|---|-------------|-------------|--|--|--|
| | | L*/ΔL* | a*/Δa* | b*/Δb* | | | |
| 1 | Varianta 9 (C ₁) | 81,84/72,85 | -1,46/-2,16 | 23,33/20,99 | 23,37/20,94 | 93,58 | 75,85 |
| 2 | Varianta 10 (C ₂) | 71,39/62,40 | 3,37/2,66 | -0,12/-2,44 | 3,37/0,94 | 357,64 | 62,51 |
| 3 | Varianta 11 (C ₃) | 82,65/73,66 | -8,58/-9,28 | 19,73/17,39 | 21,51/18,78 | 113,52 | 76,26 |
| 4 | Varianta 12 (C ₄) | 69,96/60,97 | 11,23/10,52 | -5,57/-7,60 | 12,40/9,97 | 334,83 | 62,33 |

(caracteristicile mostrei de referință: L = 8,99; a = 0,70; b = 2,33; C_{ab} = 2,43; h_{ab} = 72,27)

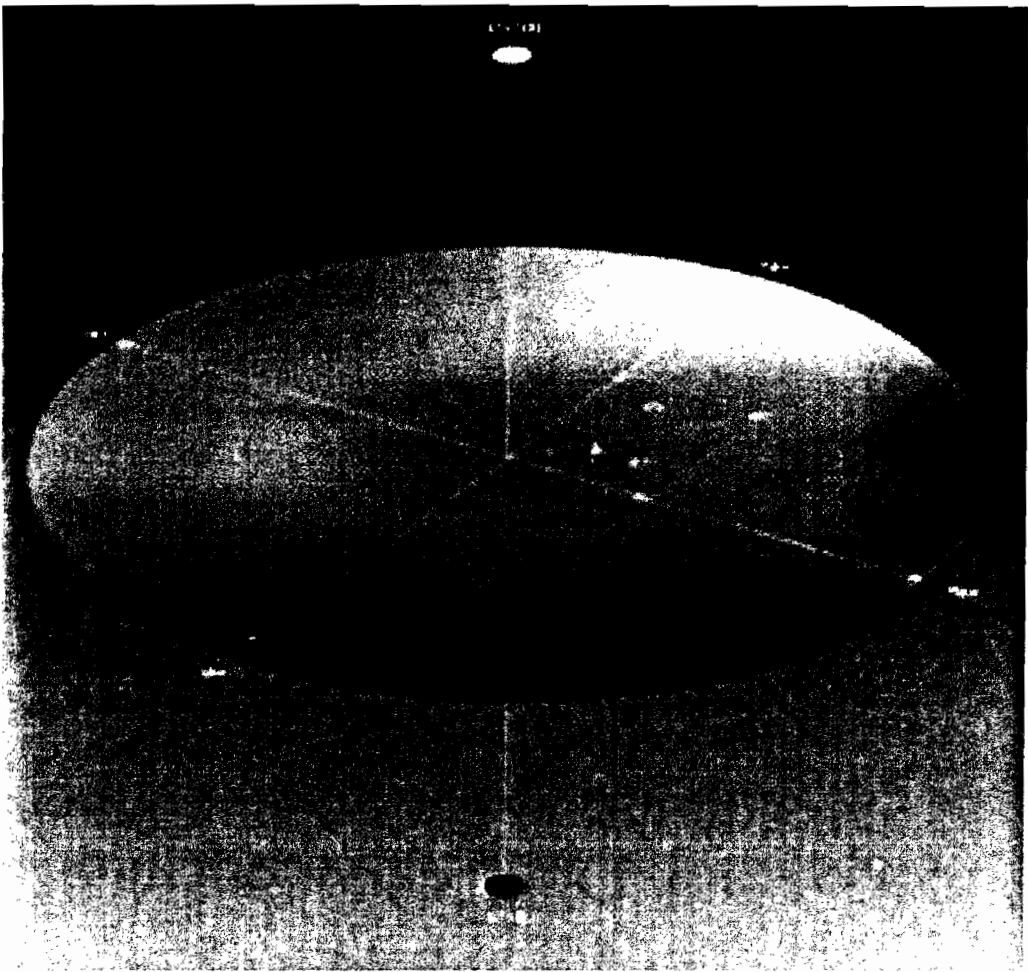


Fig. 1

[Handwritten signature]

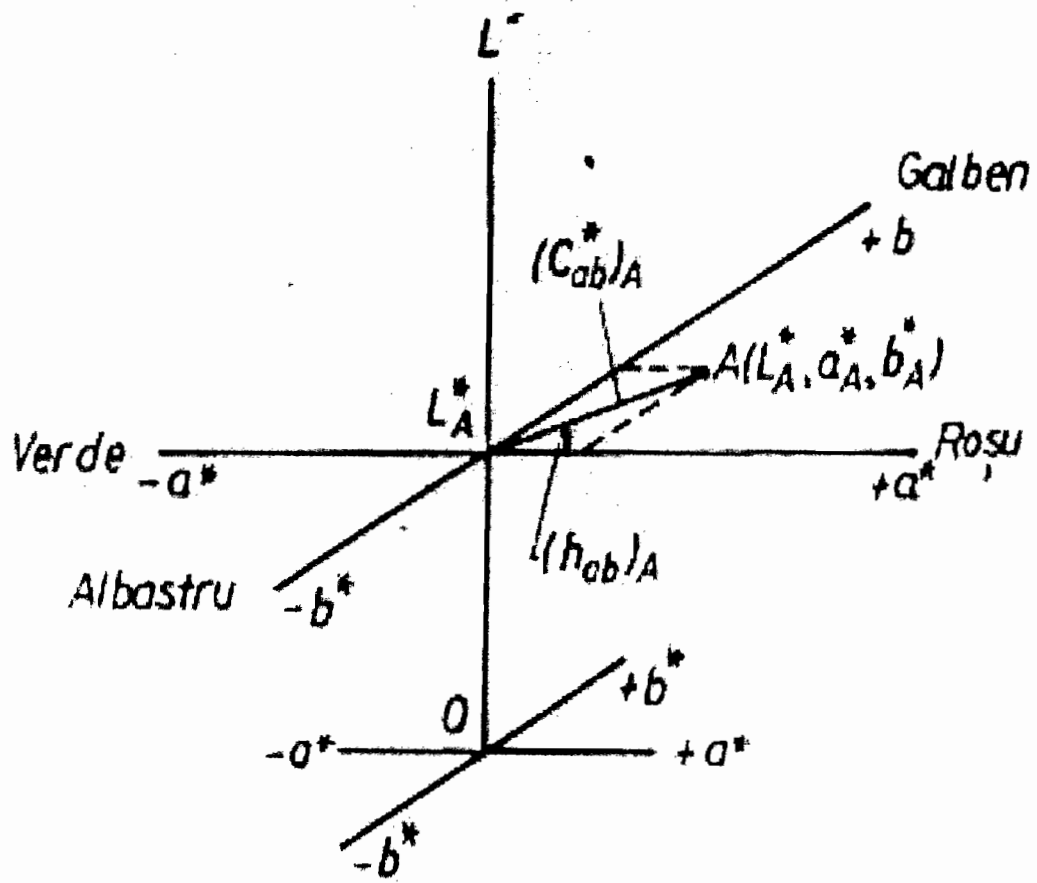


Fig. 1

Fig. 2

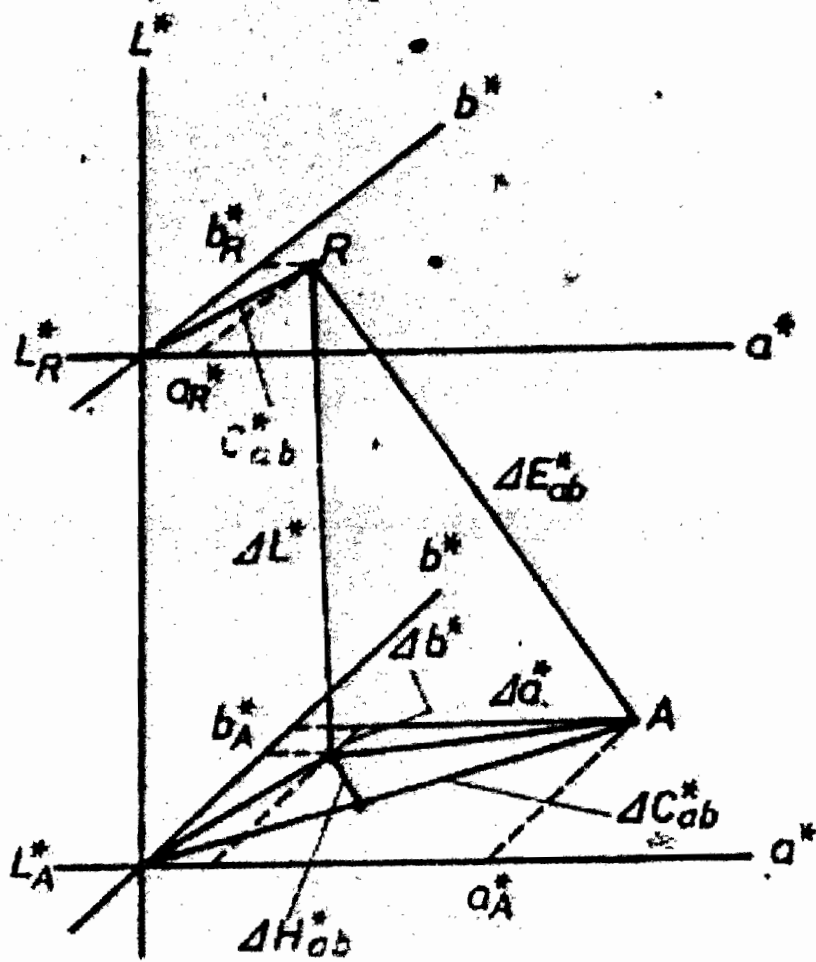


Fig. 3



Fig. 4

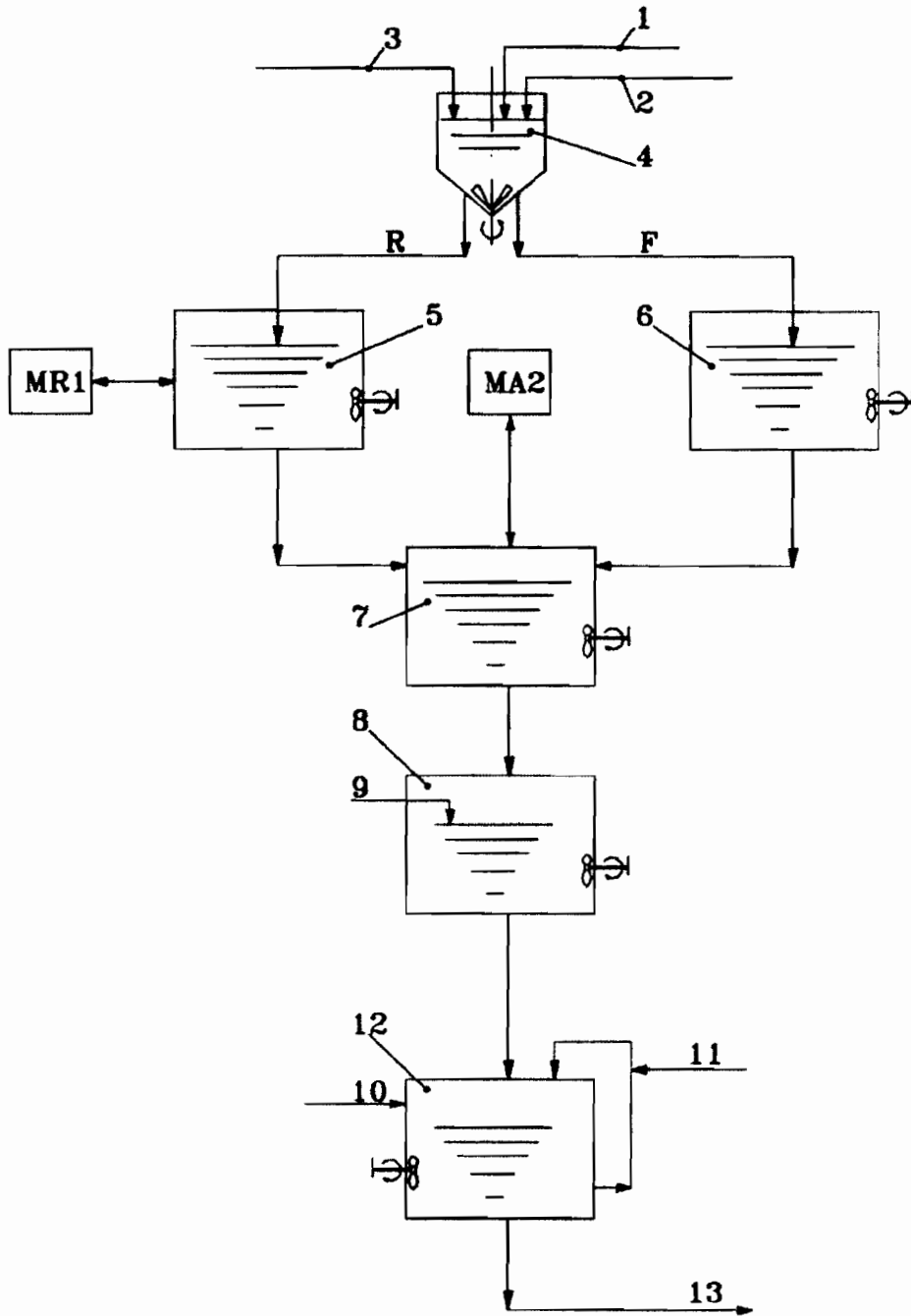


Fig. 5

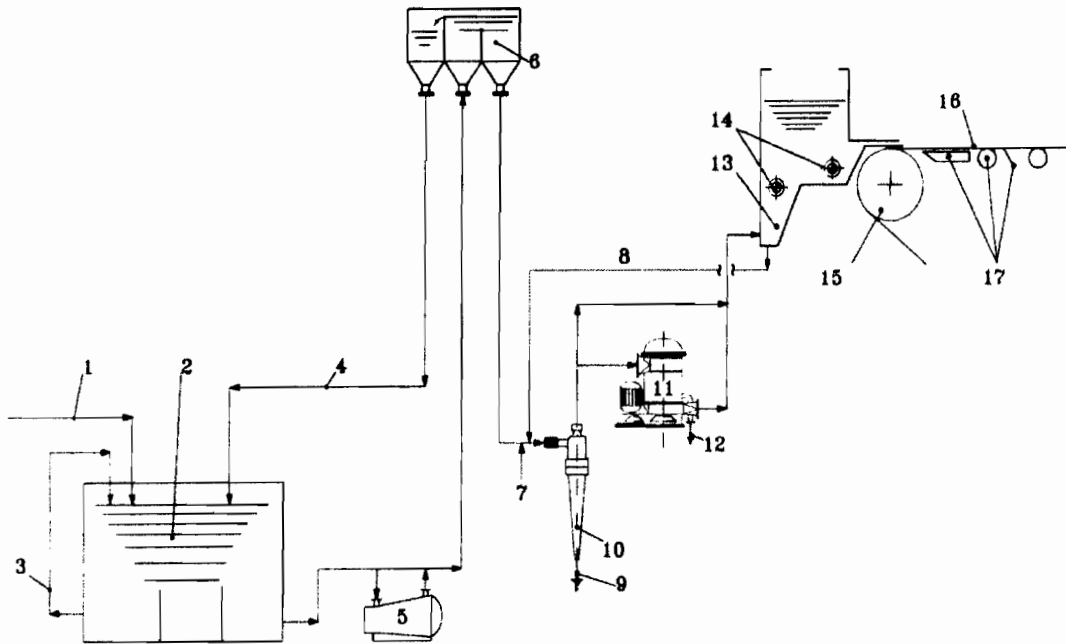


Fig. 6

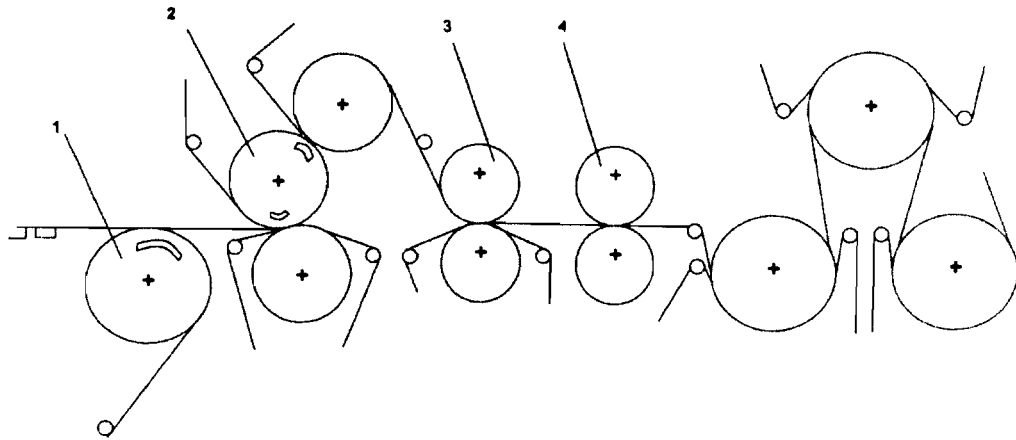


Fig. 7

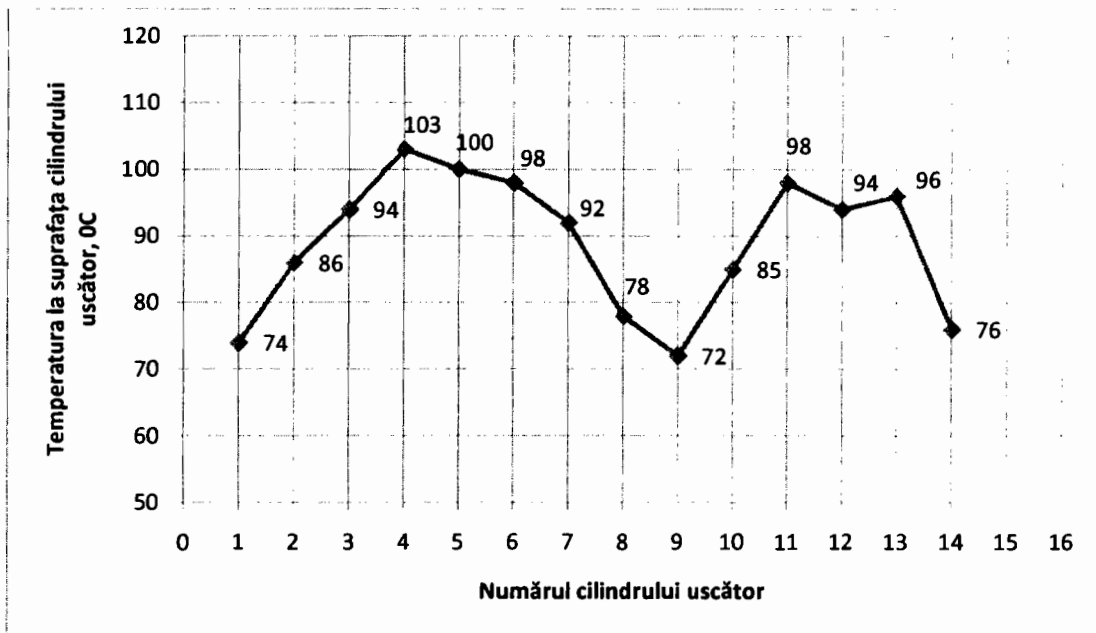


Fig. 8

0,2% 0,4% 0,6%

Fig. 9.

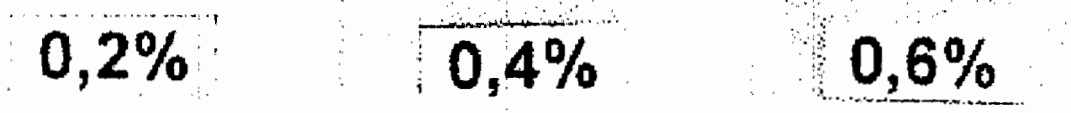


Fig. 10

0,2% 0,4% 0,6%

Fig. 11

0,2%

0,4%

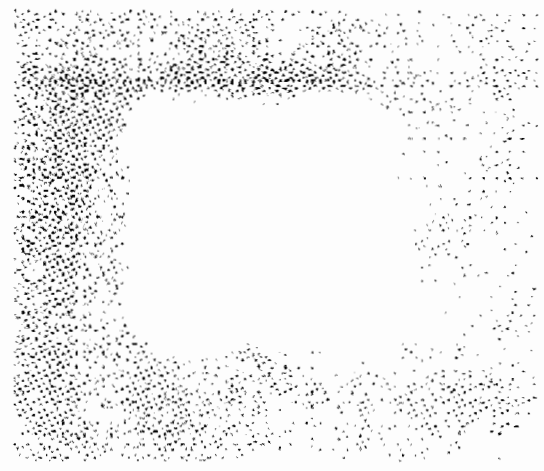
0,6%

Fig. 12



a)

b)

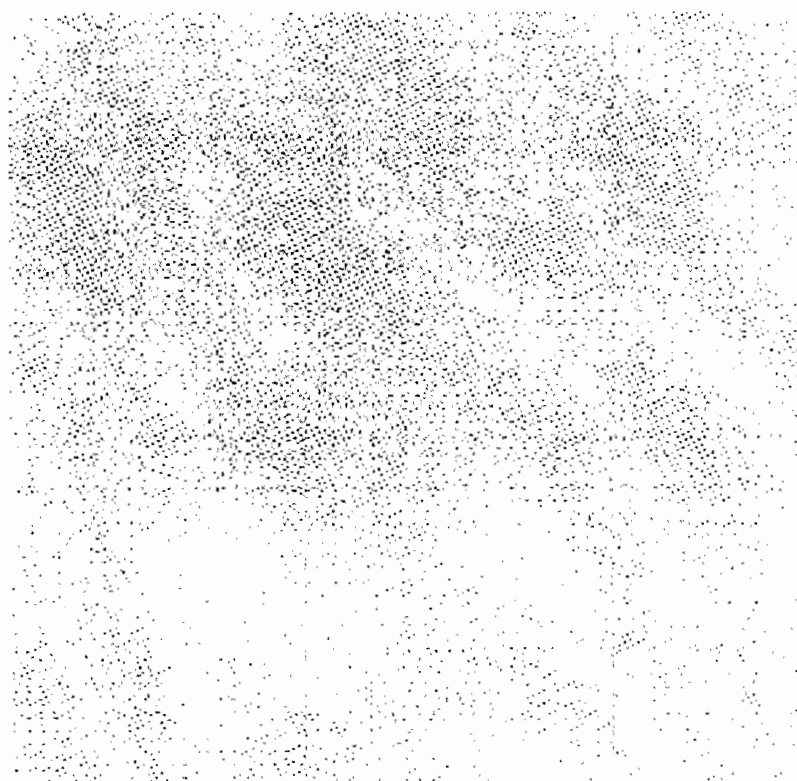


c)

d)

Fig. 13

a)



b)

Fig. 14

Λ